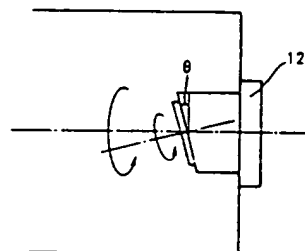
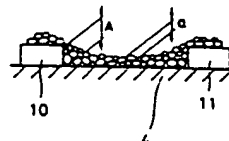


(54) SURFACE CONDUCTIVE ELECTRON EMISSION ELEMENT, IMAGE FORMATION APPARATUS USING IT AND MANUFACTURE OF ELEMENT

(11) 2-247939 (A) (43) 3.10.1990 (19) JP
(21) Appl. No. 64-67435 (22) 22.3.1989
(71) CANON INC (72) SHINYA MISHINA(2)
(51) Int. Cl³. H01J1/30, H01J9/02, H01J31/12

PURPOSE: To largely improve reliability in the production of a surface conductive electron emission element by means of a fine-grain beam spraying process by leaning a substrate in a certain angle from the direction of the fine-grain beam radiated thereon and rotating the substrate at the same time.

CONSTITUTION: Disclosed here is the production of a surface conductive electron emission element for dispersing and accumulating fine grains between a pair of or among a plurality of electrodes on the same substrate. The substrate is leant in a certain angle and turned at the same time to improve accumulation states at the end of a gap and ensure contact of end portions of electrodes 10 and 11 with the fine-grains. An angle θ between the direction of fine-grain beam and the substrate is set to 2 to 30 degrees. A rotation introduction section 12 applies forming movement to the substrate. With its speed of 5 to 60rpm. The minimum film thickness (a) of a fine-grain particle film and the film thickness A at the contact between both end electrodes shows mutual relationship $a:A=0.6$ to 0.7 .



4: insulating substrate

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-247939

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 J 1/30
9/02
31/12

識別記号

A 6722-5C
A 6722-5C
B 6722-5C

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月3日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面伝導形電子放出素子、該素子を用いた画像形成装置及び該素子の製造方法

⑯ 特 願 平1-67435

⑰ 出 願 平1(1989)3月22日

⑱ 発 明 者	三 品 伸 也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	斉 藤 信 之	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	野 村 一 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄		

明 細 書

1. 発明の名称

表面伝導形電子放出素子、該素子を用いた画像形成装置及び該素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一対又は複数の電極間に微粒子を分散、堆積させて成る微粒子膜を有する表面伝導形電子放出素子において、該微粒子膜の最小膜厚 a と両端電極接続部膜厚 A との関係が $a/A = 0.6 \sim 0.7$ である微粒子膜を特徴とする表面伝導形電子放出素子。
- (2) 請求項1記載の表面伝導形電子放出素子から放出した電子を画像形成部材に照射することを特徴とする画像形成装置。
- (3) 同一基板上で一対又は複数の電極間に微粒子を分散、堆積させる表面伝導形電子放出素子の製造方法において、該基板を飛来する微粒子ビームの方向からある角度傾けて、かつ、回転させることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方

法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子放出素子、詳しくは表面伝導形電子放出素子の製造方法、特に微粒子ビーム吹き付け法及びこの方法によって得られる電子放出素子に関するものである。

〔従来技術〕

従来、簡単な構造で電子の放出が得られる素子として、例えば、エム・アイ・エリンソン(M. I. Elinson)等によって開発された冷陰極素子が知られている。〔ラジオ・エンジニアリング・エレクトロン・フィジックス(Radio Eng. Electron. Phys.)第10巻、1290～1296頁、1965年〕

これは、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するもので、一般には表面伝導形電子放出素子と呼ばれている。

この表面伝導形電子放出素子としては、前記エリンソン等により開発された $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ 薄膜を用い

たもの、Au薄膜によるもの【ジー・ディトマー：“スイン ソリッド フィルムス”(G. Dittmer: "Thin Solid Films"), 9巻, 317頁, (1972年)], ITO 薄膜によるもの【エム ハートウェル アンド シー ジー フォンスタッド “アイイー イー イー トランス” イー ディー コンファレン (M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.") 519頁, (1975年)], カーボン薄膜によるもの【荒木久他: “真空”, 第26巻, 第1号, 22頁, (1983年)] 等が報告されている。

これらの素子は、電子放出を行う前に予めフォーミングと呼ばれる通電加熱処理が必要である。つまり通電により生じるジュール熱により膜を局部的に破壊、変形もしくは変質し、電気的に高抵抗な部位を生じさせ、その部位から電子を放出させるものである。

【発明が解決しようとする課題】

この素子の1つとして、予めフォトリソグラフィ等の手法によって、石英ガラス等の絶縁基

板上にパターンニングされた電極基板上に微粒子を分散又は堆積させたものが考えられる。この電極基板の模式図を図2に示す。つまり絶縁基板9上に電圧印加用の低抵抗体からなる電極10及び11が微小間隔をおいて設けられている。この間に電子放出材料微粒子を分散又は堆積させたものである。この分散又は堆積の方法の1つとして、微粒子ビーム吹き付け法が挙げられる。ここで微粒子とは、粒径が1000Å以下の粒子（一次粒子）をいう。また微粒子ビームとは、周囲の空間よりも高い密度で指向性をもって一定方向へ流れる微粒子を含む噴流をいい、その断面形状は問わないものとする。この微粒子ビーム吹き付け法は、作製方法が比較的容易であるため、抵抗加熱、スパッタ、レーザー溶融等の方法により微粒子化が可能な材料全てに用いることが可能である。

しかしながら、一般に微粒子ビーム吹き付け法には、素子基板に分散、堆積させるにあたり、幾何学的問題から素子作製の際、信頼性の面で大きな問題があった。

つまり第3図に示す様に電極端部と微粒子の接触確率が低いために、電気物性において信頼性に乏しい。例えば、従来の微粒子ビーム吹き付け法を用いた場合、膜厚一定の条件下においても電極間抵抗が1~2桁、場合によっては3桁以上のバラツキを示す。またバラツキのみならずフォーミングの際生じる局所的な破壊、変形もしくは変質の位置も定まらない等の不都合を生じる。この両者は当然、表面伝導形電子放出素子作成にあたり、電気物性のバラツキつまり素子の信頼性低下として大きな問題となる。

本発明の目的は、この信頼性の向上にある。つまり表面伝導形電子放出素子を微粒子ビーム吹き付け法により作成する際の信頼性を大幅に向上させることにある。以下に本発明を詳細に説明する。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明によれば、同一基板上で1対又は複数の電極間に微粒子を分散、堆積させる表面伝導形電子放出素子の製造方法において、素子基板を飛来

する微粒子ビームの方向からある角度傾けて基板を回転させることにより、電極端部と微粒子の接触がより確実となり、表面伝導形電子放出素子作成にあたり素子の信頼性が大幅に向上するものである。つまり本発明は、表面伝導形電子放出素子の製造方法の一つである微粒子ビーム堆積法の改良に係るものであり又、この方法によって作成された同一基板上に形成された電極であるが、これは第2図に模式図を示したが、前述の様に絶縁基板、微小間隔をおいて設けられた電圧印加用の低抵抗電極、から構成されており、絶縁基板としては、石英ガラス、青板ガラス、シリコン、白板ガラス等が挙げられる。また電圧印加用低抵抗電極としては、一般的な導電性材料、例えばAu, Ag, Pt, Al, Ni等の金属の他SnO₂, ITO等の酸化物やモリブデンシリサイドの様な化合物導電性材料が使用可能である。厚みに関しては両者とも制限はないが、絶縁基板に関しては0.5mm~5mm、電圧印加用低抵抗電極としては、500Å以上が好ましく、より好ましくは、1000Å~数μmが良い。また

微小間隔は、数100 Å～数百μmが好ましい。勿論同一基板上に形成された電極に関しては上記に制限されるわけではない。

次に微粒子ビーム吹き付け法であるが、これは、本発明の概念図である第1図に従って説明する。先ず微粒子ビーム生成法については、抵抗加熱、プラズマ分解等により微粒子を形成しキャリアガスと共に基板に吹き付ける従来公知の方法のいずれであってもかまわない。ここでは抵抗加熱法を例に説明するが勿論これに限定されるわけではない。

蒸発源1及びるつぼ2を上流室3に配置し、外部電極よりるつぼ2に電圧を印加し、蒸発源1が蒸発する温度まで上昇させる。こうして生成された微粒子を基板4が配置してある下流室5と上流室3との差圧を利用しキャリアガス導入口6から導入されたキャリアガスと共に基板4へ吹き付ける。このとき、ビームを形成するためにオリフィス、先細ノズル、束広ノズル、縮少拡大ノズル等を配置したビーム生成部7を設ける。るつぼ2

は、蒸発源の材料によりカーボンるつぼ、アルミナるつぼ等より適宜選択される。蒸発源の材料としては、必要とする目的に応じて適宜選択して、微粒子とするわけであるが、本発明で用いられる微粒子の材料は非常に広い範囲に及び通常の金属、半金属、半導体といった導電性材料の殆ど全てを使用可能である。なかでも低仕事関数で高融点かつ低蒸気圧という性質をもつ通常の陰極材料や、また従来フォージング処理で表面伝導形電子放出素子を形成する薄膜材料や、2次電子放出係数の大きな材料等が好適である。

具体的にはLaB₆、CeB₆、YB₆、GdB₆等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Nb、Mo、Rb、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Ti、Au、Ag、Cu、Cr、Al、Co、Ni、Fe、Pb、Pd、Cs、Ba等の金属、In₂O₃、SnO₂、Sb₂O₃等の金属酸化物、Si、Ge等の半導体、カーボン、AgMg等を一例として挙げることができる。尚、本発明は上記材料に限定されるものではない。

キャリアガスとしては、He、Ar、N₂等から適宜選択される。また利用する上流室と下流室の差圧であるが、それは圧力比にして10～10000が好ましく、より好ましくは100～1000である。以上の方法により、微粒子ビームを基板に吹き付けるが、本発明の本質は以下に説明する基板のセッティング方法にある。つまり基板を微粒子ビーム方向からある角度傾け同時に回転させることにより、ギャップ端部の堆積状況を図4に示す様に改善し、電極端部と微粒子の接触を確実にする。

ここでいうギャップとは、両電極の微小なすき間のことである。

更に、電極端部近傍と比較して中心部の厚みが薄いため、フォージングの際中心部で局所的な破壊、変形もしくは変質が起こり易くなり、その場所を規定することが出来る。

尚、基板をセットした回転部の諸条件等を拡大図、第5図を用いて説明する。ここで、微粒子ビーム方向と基板の角度θは2°～30°が好ましく、より好ましくは10°～20°である。また回転

導入部12から回転運動を与えるが、この速度は5～60rpmが好ましく、より好ましくは10～40rpmである。以上説明してきた概念に基づき検討した実施例を以下に示す。

〔実施例〕

実施例1

洗浄した石英製の絶縁基板上にNi電極3000Åを形成しフォトリソグラフィーの手法を用い第2図に示した様なパターンを形成する。ただしLは20μm、Gは300μmとした。

次に上記基板を第1図に示した真空装置内に入れるが、真空装置は前述の様に微粒子生成室（上流室）3と微粒子堆積室（下流室）5及びその両室を継ぐ縮少拡大ノズル（ビーム生成部7）部から構成され、微粒子堆積室5内に第5図に示す様にセットした。この際のθは10°とした。そして排気系8で真空度を 8×10^{-7} Torr以下になるまで排気した後Arガスを導入口6より微粒子生成室3へ60SCCM流した。このときの微粒子生成室3の圧力は 4×10^{-7} Torr、微粒子堆積室5の圧力は

特開平2-247939(4)

2.3 × 10⁻⁴ Torrとなり2桁以上の圧力比であった。この時の縮少拡大ノズルの径は4 mmφであり、ノズル～基板間距離は200 mmとした。更に蒸発源1にはPdを、るつぼ2にはカーボン製のるつぼを用いた。そして前述条件下にてPdを蒸発させ、Pd微粒子を縮少拡大ノズル7部より吹き出させた。この時、微粒子生成室3と微粒子堆積室5との圧力差によりノズルから前述定義の微粒子ビームとして基板に吹き付けられる。そしてこのビームの進行方向から10°傾けた基板を同時に20 rpmで回転させ更に、基板の傾きの位置を移動させる(第5図参照)。この基板上に前述のPd微粒子ビームが吹き付けられ、微粒子がギャップ部に堆積する。勿論、ビームの広がりにより、ギャップ部以外にもPd微粒子が飛来するが、必要部には、電圧印加が起これないので素子自体には何ら影響はない。この堆積物を高分解能FE-SEMにより観察したところ、粒径約80～150 Åの微粒子が堆積してした。ここで、堆積膜(微粒子膜)の膜厚については、中央部と両端電極接続部の比がほぼ

0.6～0.7:1になっていた。

次にこの素子を真空度5 × 10⁻⁶ Torr以下で引き出し電極を基板面に対し垂直方向に5 mm離れた位置に設置し、1.5KVの電圧をかけ電極10, 11間に14Vの電圧を印加し電子放出特性を評価した。

この素子作成と評価を15回行った時の素子抵抗放出電流値に関する結果を表1に示す。

表1

R _{max}	R _{min}	R _{mean}	I _{e,max}	I _{e,min}	I _{e,mean}
18kΩ	7kΩ	10kΩ	0.9μA	0.5μA	0.7μA

ここで、R、I_eは各々素子抵抗、放出電流値を示し添字max, min, meanは各々最大、最小、平均を示す。

またFE-SEMにより亀裂部(電子を放出する部位)はいずれもほぼギャップ中央部に生じていることが確認出来た。

これらにより、素子製造時の特性信頼性に関しては、良好な特性を得ている。さらに、この素子を複数配列した電子源を設けて画像形成装置を作

成したが、従来に比べ画面のちらつきや明るさのバラツキに効果があった。

実施例2

微粒子ビームと基板の角度を2°とした以外は実施例1と全く同様の方法で実験した結果を以下に記す。堆積状況及び亀裂に関しては実施例1と概ね同等であった。表2に得られた素子特性値を記す。

表2

R _{max}	R _{min}	R _{mean}	I _{e,max}	I _{e,min}	I _{e,mean}
25kΩ	3kΩ	10kΩ	0.9μA	0.4μA	0.6μA

またこの時の微粒子生成室3の圧力並びに微粒子堆積室5の圧力は素子基板の状態に依らないので勿論、実施例1の場合と全く同様であった。

実施例3

蒸発源としてAuを用いた以外実施例1と全く同様の方法で実験した結果を以下に記す。堆積状況及び亀裂に関して、粒径は120 Å～250 ÅとPdと比べて多少大きくなったが、大きな差は認められ

ない。表3に得られた素子特性値を記す。

表3

R _{max}	R _{min}	R _{mean}	I _{e,max}	I _{e,min}	I _{e,mean}
20kΩ	3kΩ	9kΩ	1.1μA	0.7μA	0.8μA

Pdの場合と同様に、Auに関しても素子製造時の特性信頼性に関しては、良好な特性を得ている。

尚、以上の実施例の中で微粒子生成方法は抵抗加熱法に限定されるわけではなく、また微粒子ビーム生成方法も縮少拡大ノズルに限定されるわけではない。次に従来技術に基づく比較例を記す。

比較例

ビームの進行方向を基板に対して垂直方向としたまた回転速度も0 rpmとした。これは従来の微粒子ビーム堆積法の典型例である。前記以外は実施例1と全く同様の方法で実験した結果を以下に記す。

微粒子堆積状態は実施例1と殆ど差異はなく粒

径に関しても、80~150 Åと全く変わりはない。しかし、表4に示す様に素子特性のバラツキには大きな違いがあった。また亀裂も中心からかなりずれた位置にあるものもあった。

表 4

R_{max}	R_{min}	R_{mean}	$I_{e_{max}}$	$I_{e_{min}}$	$I_{e_{mean}}$
150k Ω	3k Ω	10k Ω	0.9 μ A	0 μ A	0.2 μ A

表4から明らかな様に従来技術では素子製造時の特性信頼性は非常に乏しい。

〔発明の効果〕

以上説明した様に、同一平面内に一対又は複数の電極間に微粒子を分散、堆積させる表面伝導形電子放出素子の製造方法において、素子基板を飛来する微粒子ビームの方向からある角度傾けかつ回転させることにより素子ごとの特性のバラツキを減少させ、亀裂発生部位をある程度規定でき製造時の信頼性を大幅に向上させる効果がある。これは、電極端面と微粒子のコンタクトが確実になり素子の電気特性が安定し、信頼性が大幅に向上

するためと考えられ、また、従来技術と比較してギャップ中央部の膜厚が周辺部よりも薄いために、フォーミング処理の際、中央部に亀裂が生じ易くなり亀裂の発生箇所をある程度規定出来ることにもよる。

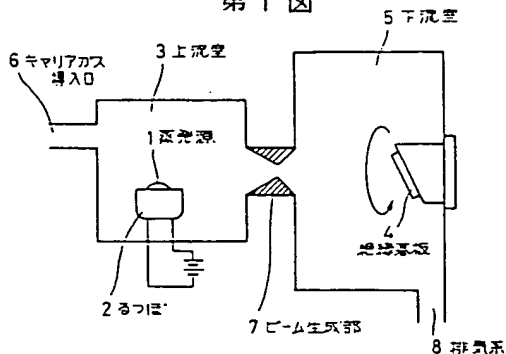
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いる装置の概念図、第2図は電極基板の模式図、第3図は基板に傾斜を与えない場合の微粒子の堆積状況断面概念図、第4図は本発明の方法による微粒子の堆積状況断面概念図、第5図は基板回転部拡大図である。

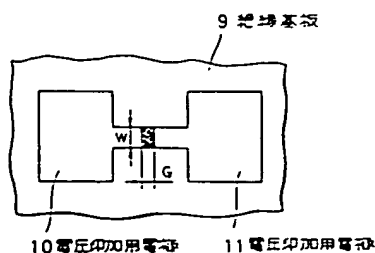
- 1…蒸発源、2…ろつば、
- 3…上流室（微粒子生成室）、
- 4、9…絶縁基板、
- 5…下流室（微粒子堆積室）、
- 6…キャリアガス導入口、7…ビーム生成部、
- 8…排気系、10、11…電圧印加用電極、
- 12…回転導入部。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善雄

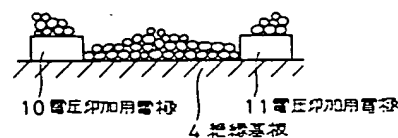
第1図



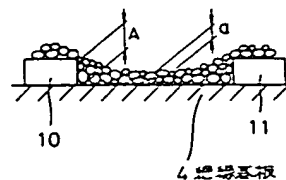
第2図



第3図

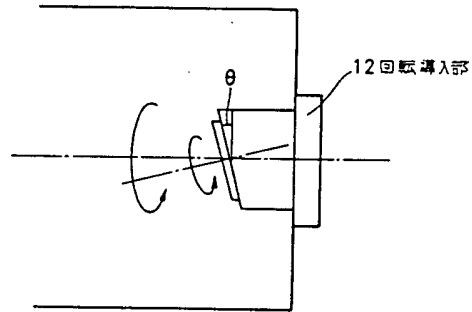


第4図



特開平2-247939(6)

第5図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)